

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

English Translation of the Specification and Drawing of WO 93/22490

## **Process for the Recovery of Processing Chemicals from the Black Liquor in the Production of Cellulose by Organo-Solvent Processes**

### **A - Description of the Process**

This invention relates to a process for recovery of sodium hydroxide out of black liquor during manufacturing of cellulose by partial or complete wet oxidation of the organic substances by means of air and/or oxygen.

Until now the lignin, resin and hemi-cellulose extracts resulting from the manufacturing of cellulose are burnt after concentrating in a recovery boiler to generate energy, but mainly to recover organic cooking chemicals and to supply them to cooking again. A direct draining of the cooking liquor is not allowed by ecological reasons. The burning processes are complicated, risky and there is a big demand of capital expenditure, which makes sense for big production capacities only to be profitable. So processes how to recover or recycle a part of the organic substances of the black liquor are known. So it is possible to recover the lignins in the black liquor by acidation with mineral acids (Recovery of Lignin, European Patent Application 29.10 Publ. Mb. 0 224 721 A1). It is possible to recover different resins, which are in solution by extraction, or to separate hemi-cellulose by ultra filtration (I. D'Anginro et al., Industria delia Carca, April 1985, Vol. 23 n.4).

The solutions resulting from the above-mentioned processes, like black liquor, have to be concentrated and burnt. The electrolytic precipitation of lignin (Offenlegungsschrift DE 33 39 449 A1 vom 31.10.1983) accompanied by elimination of sodium hydroxide by membrane electrolysis is described too accompanied by elimination of sodium hydroxide by membrane electrolysis is described too. This process is used on a small industrial scale.

The cooking liquor contains, besides lignin, hemi-cellulose, sugar and resin, a big amount of carbonic acid as alkali salts.

The process, which is described in the patent, is able to partly or fully oxidize the organic substances in cooking liquor. The oxidation takes place in wet phase with air or oxygen or a mix of both, by application of pressure and higher temperature. The wet oxidation is carried out batch wise or continuously in a reactor (5) with well mixing under pressure of 20-300 bars and temperature of 150 to 350 °C, by using an oxidizer (6), in a time period of 1 to 60 minutes. A part of the carbonic acid and inert gases and steam of water (7) are blown out of the reactor and will be processed separately.

It was found that wet oxidation will allow the burning of the lignin, hemi-cellulose, sugar and resin without oxidation of sodium salts of carbonic acid like acetic acid. This selectivity of burning process leads to reduced process times in the reactor resulting in a much smaller dimension of the equipment. The liquid undergoing the wet oxidation comes out of the reactor containing mainly alkali salts of carbonic and organic acids but only a small amount of other substances, e.g. the alkali carbonates or bi-carbonates can

easily and completely be converted by caustification (8) in a colorless liquor i.e. sodium hydroxide, and can be returned together with unchanged salts of organic acids in the cooking process (9). But by further boiling down of the solution and cooling, the salts of organic acids, like sodium acetate will crystallize (10) and only sodium hydroxide will remain in solution. The sodium hydroxide can be returned to the cellulose cooking process and the sodium acetate might be sold as chemical product or can be separated by electrolysis, or dialysis in sodium hydroxide and acetic acid.

If lignin is isolated before the oxidation takes place, the precipitation is possible by means of carbon dioxide (e.g. flue gas) but by acetic acid as well. The advantages are lower pH values and a more complete precipitation. If lignin is precipitated by acetic acid there is no need for the caustification process with carbon dioxide. In such a way after oxidation, the remaining carbonic acid is removed by stripping and addition of acetic acid, and then the resulting solvent, containing sodium acetate and acetic acid, undergoes membrane electrolysis. In this case without isolation of sodium acetate, sodium hydroxide and acetic acid are recovered. Cleaning of the oxidized solution is necessary before the electrolysis takes place to obtain the functionality of the membrane.

The oxidation in wet phase creates a lot of thermal energy too, which can be used for concentrating the black liquor and for the cooking process as well.

The patented process can be used especially for black liquor resulting from an organo-solvent or sodium process of cellulose manufacture both after and before the separation of lignin (1,2), hemi-cellulose and resin (3,4) was done.

It is possible to not use carbonic acid by crystallization and to do the oxidation in wet phase in such a way that the carbonic acid is burnt fully like the other substances. By means of oxidation in wet phase it is possible to treat the black liquor in such a way the cooking chemicals may be used completely or in the case of recovery of alkali acetate partly, in the cooking process again. The condensed water of concentration can be used for the cellulose washing process. The energy delivered by oxidation as steam is usable for the above-mentioned processes.

## **B - Examples**

### **Example 1**

Black liquor of fir tree of the compound:

Water	885
Lignin	.58
Hemicellulose	30
Organic Acids	28
Alkali	48

The solution was brought into the reactor. After a temperature of 220 °C and a pressure of 105 bar was reached, the oxidation by blowing in of air was carried out for 20 minutes. The energy obtained by oxidation was used to reduce the volume of the liquid by evaporation. Under these conditions it was possible to burn the organic products in the black liquor in a selective manner. While lignin, hemicellulose, resin and sugars were burnt, the carbonic acid kept stable in non-burnt manner as sodium salt in the solution of the compound:

Water	84.0%
Carbon Dioxide	1.7%
Sodium acetate	8.5%
Sodium carbonate	4.9%

After stripping the carbon dioxide the caustification was carried out and the sodium carbonate was changed to sodium hydroxide. The sodium salts of the carbonic acid keep stable. After separation of the precipitated calcium carbonate, sodium hydroxide and water are added to the residual solutions until the content of free sodium hydroxide reaches the right concentration and the solution is returned back into the cooking process. The total loss of alkali is less than 5 %.

### **Example 2**

After the same cycles according to example 1 and after oxidation the “green” liquor has the content:

Water	78.2%
Carbon Dioxide	1.5%
Sodium acetate	15.7%
Sodium carbonate	4.5%

After stripping carbon dioxide, caustification and removal of calcium carbonate, the solvent is steamed to a solid content of 38.5%. By cooling down to 20 °C, there is a crystallization of 13g of sodium acetate-trihydrant per 100g “green” liquor. To the “mother liquor” are added fresh sodium hydroxide and water and well be returned to the cooking process. The losses are less than 8%, but the isolated sodium acetate is not considered in the calculations.

### **Example 3**

“Black” liquor of the same composition like in example 1 is heated up to 65 °C and gassed with flue gas of 12% CO<sub>2</sub> by strong oxidation. After achieving a pH value of 7,8 the precipitated lignin is separated by filtration and washed. The mix of the filtrant and washing waster is brought to the oxidation reactor without first separating the hemicellulose and resin. After a temperature of 220 °C and a pressure of 155 bar was reached, the oxidation starts by blowing air in for 20 minutes. The energy obtained by

oxidation allows reducing the solution volume by evaporation. The composition of oxidized solution is:

Water	89.5%
Carbon Dioxide	1.3%
Sodium acetate	3.8%
Sodium carbonate	5.4%

After stripping carbon dioxide and caustification, the solution contains sodium acetate and sodium hydroxide is set to a concentration, which is necessary for the cooking process and will be brought back to cycle. If there is enough sodium acetate in the circulation enriched you can start with the crystallization of sodium acetate-trihydrate like in example 2.

#### **Example 4**

A “black” liquor from cooking fir wood, composition like example 1, is gassed at 65 °C with CO<sub>2</sub> to precipitate lignin and to separate it. Another part of organic substances like hemicellulose and resin are separated by ultrafiltration.

Analysis of residual liquor gives a carbon content of 33g/L in solution (DOC). This solution was brought into the oxidation reactor, heated up to 300 °C at a pressure of 200 bar. The oxidation takes place in lower part of the reactor for 40 minutes by blowing air into it; a strong agitation was ensured and the carbonic acid created by oxidation plus the unused air plus the steam of water was removed from the reaction zone. The resulting solution shows a carbon content of 1.42 g/L and sodium in the form of sodium carbonate is found in the solution. After caustification, 95% of sodium hydroxide from the cooling process is recycled and can be used again.

#### **Example 5**

The solution of example 1 “green” liquor is mixed with 5.5g acetic acid per 100g solution and will be cooked to separate the carbonic acid. You will get a solution of 15.8% weight % sodium acetate. This has to be cleaned and then, by means of electrodialysis, or maybe by membrane electrolysis, it can be separated into acetic acid and sodium hydroxide. The sodium hydroxide is returned completely to the process after setting the concentration to the desired level, but acetic acid only partly. The rest is equivalent to the amount formed during the cooking process and the oxidation; this means 6.2g concentrated acetic acid per 100g “green” liquor and is available for further use.

### **C - Claims**

- 1.- Process for recovery of inorganic cooking chemicals like bi-carbonates and/or carbonates coming from the cooking liquor of cellulose manufacturing according to organo-solvent technology, by partial or complete oxidation of organic compounds in wet phase by air, oxygen or a mix of both.

2.- Process according to claim 1 characterized in that the cooking liquor is partly or completely free of organic substances and after heating up to change the bicarbonate into carbonate, a usual caustification process is used to transform the liquor.

3.- Process according to claims 1 to 2, characterized in that cooking liquor, which contains both inorganic and organic substances

- a) after precipitation of lignin by carbonic acid,
- b) after precipitation of lignin by acetic acid,
- c) without precipitation of lignin,

these organic substances are removed by wet oxidation partly or completely.

4.- Process according to claims 1 to 3 characterized in that the oxidation in wet phase is carried out after the resin removed by extraction.

5.- Process according to claims 1 to 4 characterized in that the energy generated in wet oxidation process is used to maintain the cellulose manufacturing process.

6.- Process according to claims 1 to 5 characterized in that wet oxidation is controlled under reaction conditions where the carbonic acids, in particular acetic acid, are not burnt.

7.- Process according to claims 1 to 6 characterized in that sodium acetate will crystallize after caustification of sodium carbonate and the residual liquor containing sodium hydroxide and rest of acetate – after controlling the concentration – is returned back to the cooking process

8.- Process according to claims 1 to 7 characterized in that from the liquor resulting from wet oxidation sodium ion may be separated by membrane electrolysis and so a caustification is avoided.

9.- Process according to claims 1 to 8 characterized in that the wet oxidation is carried out under the following conditions:

- a) temperature 150-350 °C preferable 200-320 °C.
- b) pressure 20-300 bar, air or oxygen, or a mix of both, preferably 40-250 bar
- c) reaction time period 1-60 minute preferably 3-15 minutes.

10.- Process according to claims 1 to 9 characterized in that the liquor undergoing the wet oxidation has its origin in:

- a) organosolvo-process, e.g. organocell-process
- b) manufacturing process of wood fiber board.

Fig.:1

FLOWCHART FOR SRS WET OXIDATION WITH LIGNIN RECOVERY

1. Precipitation; 2. Lignin; 3. Separation; 4. Hemi-cellulose, Resins; 5. Wet Oxidation; 8. Caustification; 10. Crystallization

Bleicherei = Bleaching Plant; Holzplatz = Timber Store; Kocher = Boiler;  
Schwarzlauge = Black Liquor; Weisslauge = White Liquor; Kalkofen = Lime Kiln;  
Na-acetat = Sodium Acetate



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : D21C 3/20, 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22490 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00109 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1993 (30.04.93) (30) Prioritätsdaten: 1435/92-6 5. Mai 1992 (05.05.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GRANIT S.A. [CH/CH]; Av. du Théâtre 8bis, CH-1005 Lausanne (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GORDON, Otto, W. [AT/CH]; La Mottaz 26, CH-1143 Apples (CH). PLATTNER, Eric [CH/CH]; Jurastrasse, CH-4411 Seltisberg (CH). DOPPENBERG, Frank [CH/CH]; Ch. de Montelley 69, CH-1007 Lausanne (CH).</p>		<p>(74) Anwalt: MASPOLI, René, A.; R.A. Maspoli, Witikonstr. 315, Postfach, CH-8053 Zürich (CH). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, FI, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: PROCESS FOR THE RECOVERY OF PROCESSING CHEMICALS FROM THE BLACK LIQUOR IN THE PRODUCTION OF CELLULOSE BY ORGANO-SOLVENT PROCESSES

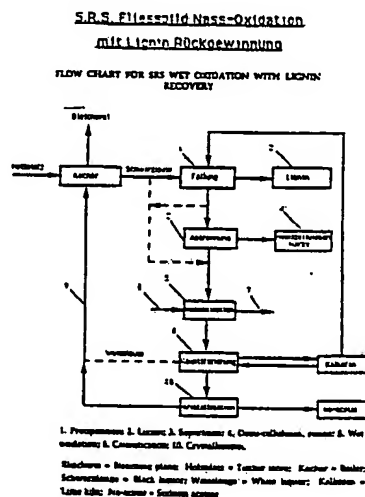
**(54) Bezeichnung:** KOCHCHEMIKALIENRÜCKGEWINNUNGSVERFAHREN AUS DER SCHWARZLAUGE DER ZELLSTOFFHERSTELLUNG LAUT ORGANOSOLVER VERFAHREN

### (57) Abstract

In order to recover inorganic chemicals from waste liquors in cellulose manufacturing processes it is proposed to separate the alkali or alkaline earth from the organic components by partial or complete oxidation in the aqueous phase with air and/or oxygen. Before this oxidation process, it is possible to separate the lignin in the black liquor by acidification and precipitation with a mineral acid, the resins by extraction and the demi-celluloses by ultra-filtration, whereupon the residual organic substances still remaining in solution are oxidised. Wet oxidation is possible such that the carboxylic acids, especially the acetic acid, is not burned as well and can be separated by crystallisation after caustification. The chemical solution thus freed of organic substances can be returned to the liquor by caustification and made available in the cellulose production cycle.

### (57) Zusammenfassung

Zur Rückgewinnung von anorganischen Chemikalien aus Kochabläugen von Zellstoffprozessen wird die Abtrennung von Alkali oder Erdalkali von den organischen Bestandteilen durch partielle oder vollständige Oxydation in wässriger Phase mit Luft und/oder Sauerstoff vorgeschlagen. Vor dieser Oxydation ist es möglich, das sich in der Schwarzlauge befindende Lignin durch Ansäuerung und Ausfällung mit einer Mineralsäure, die Harze durch Extraktion und die Hemizellulosen durch Ultrafiltration abzutrennen, worauf die noch in Lösung befindlichen restorganischen Stoffe oxydiert werden, wobei es möglich ist, die Nassoxydation so zu betreiben, dass die Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure nicht mitverbrannt werden und nach der Kaustifikation durch Kristallisation abgetrennt werden. Die so von organischen Stoffen befreite Chemikalienlösung kann durch Kaustifikation in Lauge zurückgeführt werden und im Kreislauf der Zellstoffproduktion zur Verfügung gestellt werden.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Montgo	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**Kochchemikalienrückgewinnungsverfahren aus  
der Schwarzlauge der Zellstoffherstellung  
laut Organosolver Verfahren.**

5

**A- Beschreibung des Verfahrens**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung  
von Natronlauge aus der Schwarzlauge der

10 Zellstofffabrikation durch partielle oder vollständige  
Nassoxidation der organischen Bestandteile mit Luft und  
oder Sauerstoff.

Bis anhin werden die Lignin-, Harz-, und  
Hemizellulosextrakte, welche von der Zellstofffabrikation  
15 herrühren, nach ihrer Aufkonzentration im Recoveryboiler  
verbrannt, um Energie zu erzeugen; vor allem aber, um die  
anorganischen Kochchemikalien wiederzugewinnen und der  
Kocherei erneut zuzuführen. Eine direkte Ableitung der  
Kochereiablauge in den Vorfluter ist aus ökologischen  
20 Gründen nicht möglich. Die Verbrennungsverfahren sind  
kompliziert, riskant und stellen für die  
Zellstofffabriken eine grosse Investition dar, was

wiederum eine grosse Produktionskapazität benötigt um die Zellstoffherstellung rentabel zu gestalten.

Einige Verfahren, welche die Gewinnung und Verwertung eines Teils der organischen Bestandteile in der

- 5 Schwarzlauge zum Ziel haben, wurden bereits vorgeschlagen. Es ist, zum Beispiel möglich, fast die Gesamtheit des in der Schwarzlauge vorhandenen Lignins durch Ansäuerung mit mineralen Säuren auszufällen (Recovery of Lignin, European Patent Application 29. 10. 10 1986, Publ. Nb. 0 224 721 A1) und es ist auch möglich verschiedene Harze, welche sich in Lösung befinden, durch Extraktion zu gewinnen, oder die vorhandenen Hemizellulosen durch Ultrafiltration abzutrennen ( L. D'Angiuro et al., Industria della Carta, April 1985- 15 Vol.23 n.4). Die aus diesem Verfahren resultierenden, oft verdünnten Lösungen sollen wie herkömmliche Schwarzlauge aufkonzentriert und verbrannt werden. Die elektolytische Ausfällung von Lignin, (Offenlegungsschrift DE 33 39 449 A1 vom 31.10. 1983) mit gleichzeitiger Abscheidung von 20 Natriumhydroxid durch Membranelektrolyse wurde ebenfalls beschrieben. Dieses Verfahren hat bis jetzt zu keinen industriellen Anwendungen geführt.

- Die Kochablaugen enthalten neben Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harzen noch beträchtliche Mengen an 25 Karbonsäuren als Alkalisalze.

Das Verfahren welches den Patentgegenstand bildet, erlaubt es, die in Kochablaugen enthaltenen organischen Substanzen, teilweise oder ganz zu oxidieren. Die Oxidation findet in wässriger Phase mit Luft, Sauerstoff

oder Gemischen dieser beiden, unter Druck und bei erhöhter Temperatur statt. Diese sogenannte Nassoxidation wird in batch- oder in kontinuierlicher Fahrweise in einem Reaktor (5) unter starker Durchmischung, bei

5 Drücken von 20 bis 300 bar und bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, unter Einführung des Oxidationsmittels (6) während 1 bis 60 Minuten ausgeführt. Ein Teil der durch Oxidation gebildeten Kohlensäure, sowie vorhandene Inertgase und Wasserdampf (7) entweichen aus dem Reaktor

10 und werden separat behandelt.

Weiters wurde gefunden, dass die Oxidation in wässriger Phase es erlaubt, Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harze zu verbrennen, ohne die Natriumsalze der organische Karbonsäuren wie Essigsäure wesentlich zu oxidieren.

15 Diese selektive Verbrennung erlaubt es, die Verweilzeit im Verbrennungsreaktor stark zu reduzieren, was eine starke Verkleinerung der Anlage zur Folge hat.

Die durch Nass-Oxidation behandelte Flüssigkeit, welche aus dem Reaktor kommt, enthält neben den alkalischen

20 Salzen der Kohlen- und organischen Säuren keine, oder nur geringe Anteile an weiteren Substanzen. Die in dieser Lösung enthaltenen Alkalikarbonate beziehungsweise Bikarbonate lassen sich leicht und vollständig durch Kaustifizierung (8) in beinahe farblose Lauge zum

25 Beispiel Natronlauge umwandeln, welche mit den unverändert gebliebenen Salzen der organischen Säuren, dem Kochprozess rückgeführt wird. (9).

Durch weiteres Eindampfen der Lösung kann aber auch nach Abkühlung, die Salze der organischen Säuren, zum Beispiel

Natriumacetat, zu Kristallisation (10) gebracht werden, wobei die Natronlauge in Lösung verbleibt.

Die Natronlauge wird mit Anteilen an Natriumacetat dem Zellstoffkochprozess zurückgeführt das Natriumacetat

- 5 steht als Verkaufsprodukt zur Verfügung oder kann durch bekannte Verfahren wie Membranelektrolyse oder Elektrodialyse in Natronlauge und Essigsäure zerlegt werden.

- Falls Lignin vor der Oxidation aus der Schwarzlauge  
10 isoliert wird, kann die Ausfällung mit Kohlendioxid (z.B. Rauchgas) aber auch mit Essigsäure erfolgen, was den Vorteil hat, dass man tiefere pH-Werte und damit vollständigere Lignin Ausfällung erzielen kann. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, kann auf den  
15 Kaustifikationsprozess mit Kalziumoxid verzichtet werden, indem, nach der Oxidation, die in der wässrigen Phase noch vorhandene Kohlensäure durch Stripping und eventuelle Essigsäurezugabe entfernt wird, dann die resultierende Natriumacetat und Essigsäure enthaltende  
20 Lösung direkt einer Membranelektrolyse unterwirft. Dabei werden ohne Isolierung des Natriumacetates, Natronlauge und Essigsäure rückgewonnen. Eine genügende Reinigung der oxidierten Lösung vor der Membranelektrolyse ist notwendig, um die Lebensdauer der  
25 Membrane zu schützen.

Die Oxydation in wässriger Phase setzt auch eine substantielle Menge thermischer Energie frei, welche für die Aufkonzentration der Schwarzlauge, jedoch auch für den Kochprozess verwendet werden kann.

Das Verfahren wird im Besonderen an Schwarzlaugen, welche zum Beispiel einem Organosolv- oder einem Soda-Prozess zur Herstellung von Zellstoff entstammen angewendet, nach oder auch vor der Abtrennung der Lignine (1,2), der Hemizellulosen und der Harze (3,4).

Es ist jedoch auch möglich, auf die Verwertung von Karbonsäuren durch Auskristallisation zu verzichten und die Oxidation in wässriger Phase so vorzunehmen, dass die gesamten Karbonsäuren mitverbrannt werden.

10 Durch Einsatz der Oxidation in wässriger Phase ist es möglich, die Schwarzlaugen der genannten Verfahren so zu behandeln, dass die Kochchemikalien ganz, oder im Falle der Rückgewinnung des Alkaliacetates, teilweise im Kochprozess zu rezyklieren und das, als Kondensat der  
15 Laugenaufkonzentrierung erhaltene Wasser zur Zellstoffwäsche einzusetzen. Die Oxidation liefert Energie in Form von Dampf, welche bei den vorgenannten Prozessen wiederverwendet werden kann.

20

25

## B - Beispiele

## Beispiel 1

5 Schwarzlauge aus einer Organosolv-Kochung von Tannenholz mit folgender Zusammensetzung der gelösten organischen und anorganischen Bestandteilen in g / L:

	Wasser	885
10	Lignin	.58
	Hemizellulosen	30
	organische Säuren	28
	Alkali (als NaOH)	48

15 Diese Lösung wurde in den Oxidationsreaktor eingebracht. Nachdem eine Temperatur von 220° C und ein Druck von 105 bar erreicht war, wurde die Oxidation durch Einblasen von Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die durch die Oxidation freigesetzt wurde, erlaubte es, das

20 Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung wesentlich zu verringern. Bei den genannten Bedingungen ist es möglich die organischen Produkte in der Schwarzlauge selektiv zu verbrennen. Lignin, Hemizellulosen, Harze und Zucker wurden verbrannt, die Karbonsäuren jedoch bleiben in

25 unverbrannter Form als Natriumsalze in Lösung folgender Zusammensetzung:



Wasser	84,9 %
Kohlendioxid	1,7 %
Natriumacetat	8,5 %
Natriumkarbonat	4,9 %

- 5 Diese Lösung wird nach Stripping des Kohlendioxides der Kaustifizierung unterworfen, wobei die Natriumkarbonate in Natriumhydroxid überführt werden, die Natriumsalze der Karbonsäuren bleiben als solche erhalten. Nach Abtrennung des ausgefällten Kalziumkarbonates wird der verbleibenden
- 10 Restlösung Natriumhydroxid und Wasser zugesetzt bis der Gehalt an freier Natronlauge die Kochlaugenkonzentration erreicht und dem Zellstoffkochprozess zugeführt.
- Der Gesamtverlust an Alkali bleibt kleiner als 5 %.

15

### Beispiel 2

- Nach mehreren Wiederholungen des im Beispiel 1 beschriebenen Zyklus, erreicht, nach Oxidation, die
- 20 Grünlauge folgende Zusammensetzung:

	Wasser	78,2 %
	Kohlendioxid	1,5 %
	Natriumacetat	15,7 %
25	Natriumkarbonat	4,6 %

Nach Stripping des Kohlendioxides, Kaustifizierung und Entfernung des Kalziumkarbonates, wird die Lösung auf einen Feststoffgehalt von 38,5 % eingedampft. Durch

Abkühlung auf 20°C, kristallisieren, auf 100 g Grünlaug  
berechnet, 13,0 g Natriumacetat-Trihydrat aus.

Der Mutterlaug werden frische Natronlaug und Wasser  
zugesetzt, um in den Kochprozess rückgeführt zu werden.

- 5 Der Gesamtverlust bleibt kleiner als 8 %, dabei wird die  
im isolierten Natriumacetat enthaltene Alkalimenge  
selbstverständlich nicht berücksichtigt.

### Beispiel 3

10

Schwarzlaug der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel  
1, wurde auf 65°C erwärmt und mit Rauchgas welches 12%  
CO<sub>2</sub> enthielt, unter starkem Rühren begast. Nach Erreichen  
eines pH von 7,8 wurde das ausgefällte Lignin durch

- 15 Filtration abgetrennt und gewaschen.

Die Mischung aus Filtrat und Waschwasser wurde in den  
Oxydationsreaktor eingeführt, ohne dass die Harze und die  
Hemizellulosen vorher abgetrennt worden waren. Nachdem  
eine Temperatur von 220°C und ein Druck von 155 bar

- 20 erreicht war, wurde die Oxydation durch das Einblasen von  
Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die  
durch die Oxydation freigesetzt wurde, erlaubte es, das  
Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung zu verringern.

Die Zusammensetzung der oxidierten Lösung ist:

25

Wasser	89,5 %
Kohlendioxid	1,3 %
Natriumacetat	3,8 %
Natriumkarbonat	5,4 %

Nach Stripping des Kohlendioxides und Kaustifizierung, wird die, Natriumacetat und Natronlauge enthaltende Lösung auf die für den Kochprozess notwendigen Konzentration eingestellt und rezykliert. Sobald genügend Natriumacetat im Kreislauf vorhanden ist, kann wie im Beispiel 2 gezeigt, mit der Kristallisation des Natriumacetat-Trihydrates begonnen werden.

#### Beispiel 4

10

Eine Schwarzlauge aus der Kochung von Tannenholz, Zusammensetzung wie in Beispiel 1, wurde bei 65°C mit CO<sub>2</sub> begast, um das Lignin auszufällen und abzutrennen.

Ein weiterer Teil an organischen Bestandteilen wie Hemizellulosen und Harze konnten durch Ultrafiltration abgetrennt werden.

Die Analyse der Restlauge ergab einen Kohlenstoffgehalt von 33 g/l in gelöster Form (DOC)

Diese Lösung wurde in den Oxydationsreaktor eingebracht, auf 300°C aufgeheizt und auf einen Druck von 200 bar gebracht. Die Oxydation wurde durch Einblasen von Luft während 40 Minuten in den unteren Teil des Reaktors durchgeführt, indem eine starke Agitation gesichert wurde und die Kohlensäure, die sich durch die Verbrennung gebildet hat und der bei der Reaktion ungebrauchten Luftanteile, sowie Wasserdampf ausgetragen wurde.

In der resultierenden Lösung wurde ein Kohlenstoffgehalt von 1,43 g/l gemessen und das Natrium in Form von

Natriumbikarbonat, respektive Karbonat, wiedergefunden.  
Nach der Kaustifikation konnten 95% der im Kochprozess eingesetzten Natronlauge festgestellt und dem Prozess rückgeführt werden.

5

### Beispiel 5

Die oxidierte Lösung des Beispiel 1 (Grünlauge) wird mit 5,5 g Essigsäure pro 100 g Lösung versetzt, dann durch  
10 Auskochen von Kohlensäure befreit.

Die nun vorliegende Natriumacetatlösung (15,8 Gew.%) wird von kleinen Mengen an Nebenprodukten gereinigt, dann durch Elektrodialyse, eventuell durch Membranelektrolyse, in Essigsäure und Natronlauge zerlegt.

- 15 Natronlauge wird nach Einstellung der im Kochprozess gewünschten Konzentration rückgeführt, Essigsäure nur teilweise in den Aufbereitungsprozess. Der Rest entspricht der während des Kochprozesses und der Oxidation gebildeten Menge, d.h. 6,2 g Eisessig pro 100 g  
20 Grünlauge und steht zur Verfügung.

## C - Ansprüche

- 1.- Verfahren zur Wiedergewinnung von anorganischen Kochchemikalien in Form von Bikarbonaten und / oder  
5 Karbonaten aus der Kochablauge der Zellstoffherstellung laut organosolver Verfahren durch partielle oder vollständige Oxidation der organischen Bestandteile in wässriger Phase durch Luft, Sauerstoff oder Gemischen aus beiden..
- 10 2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise oder ganz von organischen Bestandteilen befreite Kochablauge nach Erhitzen zur Überführung von Bikarbonat in Karbonat, über einen  
15 üblichen Kaustifizierungsprozess in die entsprechende Lauge überführt wird.
- 3.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Kochablaugen welche neben den  
20 anorganischen Kochchemikalien noch organische Bestandteile enthalten,
- a) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit Mineralsäure, insbesondere Kohlensäure,
- b) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit  
25 Karbonsäure, insbesondere mit Essigsäure,
- c) ohne Ausfällung von Ligninbestandteilen, durch Nass-Oxidation von organischen Bestandteilen teilweise oder ganz befreit werden.

4.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oxidation in wässriger Phase nach einer Abtrennung von Harzen durch Extraktion erfolgt.

5

5.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Nassoxidation der organischen Bestandteile freigesetzte Energie für die Zellstoffproduktion genutzt wird.

10

6.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in wässriger Phase unter Reaktionsbedingungen erfolgt, bei welchen die durch Oxidation entstandenen Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure nicht mitverbrannt werden.

15

7.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumacetat nach der Kaustifikation der Natriumkarbonate auskristallisiert wird und die Restlösung, Natriumhydroxid und Restacetat enthaltend, nach Einstellung der geeigneten Konzentrationen an Chemikalien dem Kochprozess rückgeführt wird.

20

8.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ablauge nach der Nassoxidation mit Hilfe der Membranelektrolyse die Natriumionen abgetrennt werden und damit eine Kaustifikation umgangen wird.

25

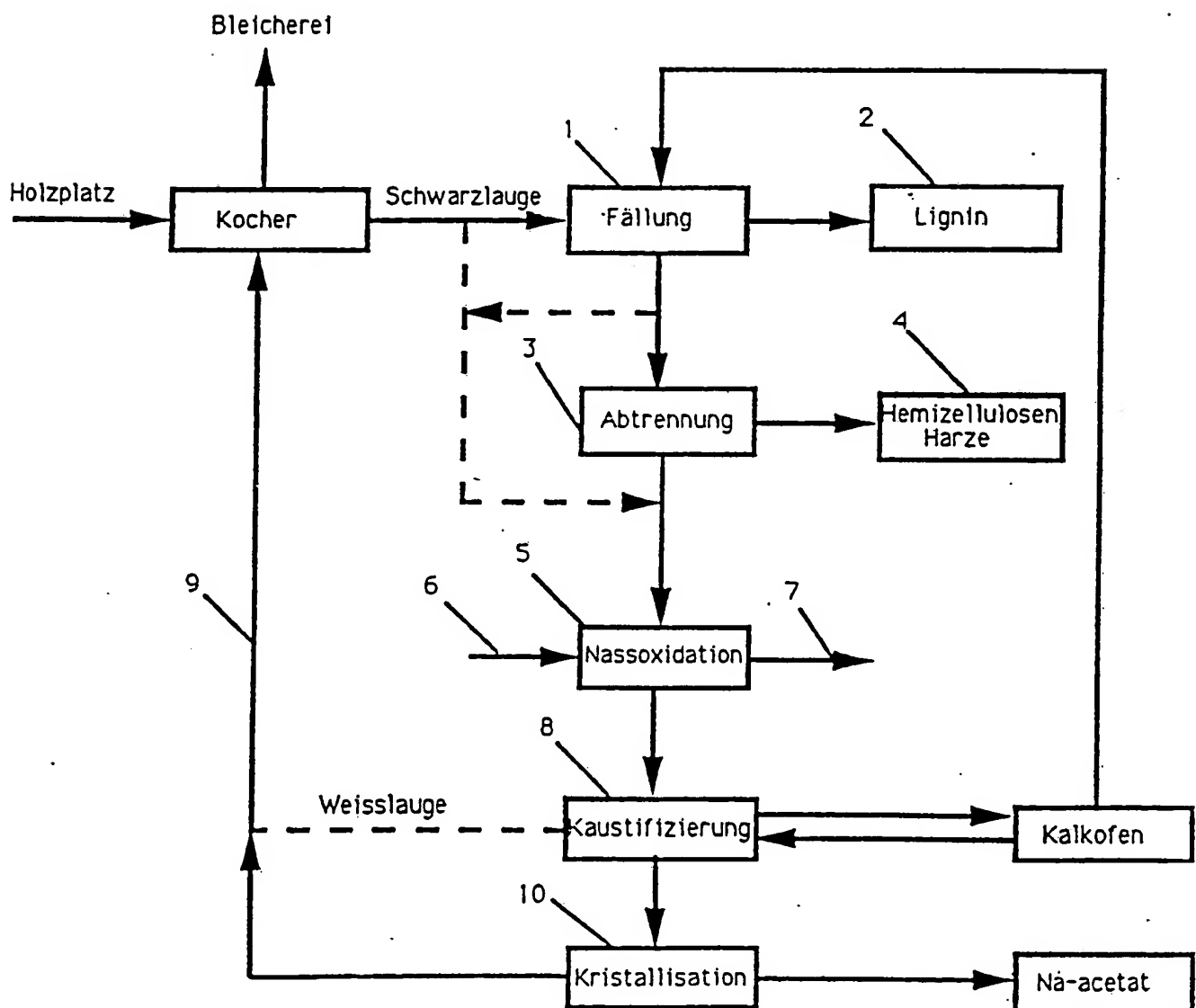
9.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Oxidation in wässriger Phase folgende Bedingungen eingehalten werden:

- a) Temperaturen von 150°C bis 350°C, vorzugsweise aber 5 zwischen 200°C und 320°C,
- b) Drücke von 20 bis 300 bar Luft oder Sauerstoff, oder Gemischen aus beiden, vorzugsweise aber zwischen 40 und 250 bar,
- c) Verweilzeiten im Reaktor von 1 bis 60 Minuten, 10 vorzugsweise aber zwischen 3 und 15 Minuten.

10.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die der Nassoxidation unterworfenen 15 Abлаugen folgenden Prozessen entstammen können:

- a) einem Organosolv-Prozess z.B. dem Organocell-Prozess
- b) aus der Herstellung von Holzfaserplatten

S.R.S. Fließbild Nass-Oxidation  
mit Lignin Rückgewinnung





PCT/CH 93/00109

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> D21C3/20; D21C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT NICOLAUS GMBH & CO. KG) 12 October 1983 see page 8, line 13 - line 19	1
A	Database PAPERCHEM (Institute of Paper Science and Technology) Accession number 63-10736, "Production of Lignin from the Organocel Pulping Process" see abstract & Mitt. Bundesforschungsanst. Forst- Holzwirtsch. No. 168, pages 15-21 (October 1991)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1993 (02.07.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00109

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH) 8 May 1985 see the whole document & DE,A,3 339 449 cited in the application	1
A	EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY CORPORATION) 10 June 1987 cited in the application see the whole document	1

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

CH 9300109  
SA 72857

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0090969	12-10-83	DE-A- 3212767	06-10-83
		AU-B- 564463	13-08-87
		CA-A- 1196155	05-11-85
		US-A- 4496426	29-01-85
-----			
EP-A-0140226	08-05-85	DE-A- 3339449	09-05-85
		CA-A- 1269345	22-05-90
		DE-A- 3485719	17-06-92
		US-A- 4584076	22-04-86
-----			
EP-A-0224721	10-06-87	AU-B- 606850	21-02-91
		AU-A- 6480186	07-05-87
		AU-A- 6794690	07-03-91
		CA-A- 1267648	10-04-90
		JP-A- 62110994	22-05-87
		US-A- 4764596	16-08-88
-----			

<b>I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>8</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 D21C3/20; D21C11/00		
<b>II. RECHERCHIERTÈ SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	D21C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile. <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT NICOLAUS GMBH & CO. KG) 12. Oktober 1983 siehe Seite 8, Zeile 13 - Zeile 19 ---	1
A	Database PAPERCHEM (Institute of Paper Science and Technology) Accession number 63-10736, "Production of Lignin from the Organocel Pulping Process" siehe die Zusammenfassung & Mitt. Bundesforschungsanst. Forst-Holzwirtsch. nr 168, Seiten 15-21 (Okt. 1991) --- -/-	1
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist ..</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 02.JULI 1993		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 02.
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten SONGY Odile

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH) 8. Mai 1985 siehe das ganze Dokument &amp; DE,A,3 339 449 in der Anmeldung erwähnt ----</p>	1
A	<p>EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY CORPORATION) 10. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----</p>	1

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9300109  
SA 72857

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0090969	12-10-83	DE-A- 3212767	06-10-83
		AU-B- 564463	13-08-87
		CA-A- 1196155	05-11-85
		US-A- 4496426	29-01-85
EP-A-0140226	08-05-85	DE-A- 3339449	09-05-85
		CA-A- 1269345	22-05-90
		DE-A- 3485719	17-06-92
		US-A- 4584076	22-04-86
EP-A-0224721	10-06-87	AU-B- 606850	21-02-91
		AU-A- 6480186	07-05-87
		AU-A- 6794690	07-03-91
		CA-A- 1267648	10-04-90
		JP-A- 62110994	22-05-87
		US-A- 4764596	16-08-88

EPO FORM P003